Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Innsbruck.

7. Über isomere Kresole.

Von **L. Barth.**

Seit der Publication meiner Abhandlung über die Einwirkung von schmelzendem Kali auf Toluolsulfosäure sind Untersuchungen von Engelhart und Latschinoff veröffentlicht worden, welche den größten Theil der Aufgabe, den ich mir in der genannten Abhandlung gestellt hatte, gelöst haben [1]. Auch Körner in Palermo [2] hat sich mit ähnlichen Versuchen beschäftigt. Ich will daher, anknüpfend an eine spätere Mittheilung über diesen Gegenstand, die ich in der Section für Chemie bei Gelegenheit der Naturforscherversammlung in Innsbruck gemacht habe [3], nur noch einige Versuche beschreiben, die zur Ergänzung der bisher über diesen Gegenstand gemachten Erfahrungen dienen können.

Die Einwirkung von englischer Schwefelsäure auf Toluol bei gewöhnlicher Temperatur verlauft unter Bildung von zwei isomeren Toluolsulfosäuren, die durch fractionirte Krystallisation ihrer Kalisalze, wie Engelhart und Latschinoff angegeben haben und wie auch ich gefunden hatte, getrennt werden können. Eine dritte isomere Säure scheint bei dieser Behandlung nicht gebildet zu werden, wenigstens lieferten die Krystallisationen aus den letzten Mutterlaugen immer wieder beim Umkrystallisiren Salze der schon erwähnten zwei Säuren.

Die Reindarstellung des in prachtvollen Krystallen des orthotypen Systemes krystallisirenden zuerst anschießenden Kalisalzes,

---

1) Zeitschrift für Chemie 1869. S. 615.

2) Körner: Fatti per servire alla determinazione del luogo chimico nelle sostanze aromatiche. Palermo 1869. S. 50.

3) Tageblatt d. Naturforscherversammlung 1869. S. 199. Berliner chem. Berichte 1869. S. 651.

das Engelhart und Latschinoff α toluolsulfosaures Kali nennen, gelingt leicht, schwieriger die des später auskrystallisirenden β toluolsulfosauren Salzes.

Schmilzt man die reinen Salze mit Kalihydrat zusammen, so geht die Vertretung von $SH\Theta_3$ durch ΘH ziemlich glatt von statten und der Umstand, daß ich früher neben unreinem Kresol vornehmlich zwei Säuren erhalten hatte, erklärt sich einfach dadurch, daß bei einem Gemische beider toluolsulfosauren Salze der richtige Punkt im Unterbrechen der Reaction nicht so leicht gefunden werden konnte, weil sich beide Salze nicht mit gleicher Leichtigkeit zersetzen.

Es gelingt auf diese Weise aus den Salzen 94—95% der theoretischen Menge Kresol zu gewinnen und die Quantität der entsprechenden Säure auf ein Minimum herabzudrücken.

Aus dem schön krystallisirten zuerst sich ausscheidenden Salze erhält man neben Kresol nur Paraoxybenzoësäure und niemals eine Spur Salicylsäure.

Die Paraoxybenzoësäure wurde so getrennt, daß der ätherische Auszug der Schmelze mit wässerigem kohlensauren Ammon bis zur alkalischen Reaction versetzt wurde. Im Äther bleibt nur Kresol gelöst, das für sich gewonnen wird. Die ammoniakalische Lösung wird angesäuert und durch Äther derselben die Paraoxybenzoësäure neben Spuren von Kresol, die vom kohlensauren Ammon aufgenommen wurden, entzogen.

Dieses schön krystallisirende Kalisalz muß daher als von der Toluolparasulfosäure stammend angesehen werden, und ist diese Bezeichnung der näheren Lagerung der Bestandtheile entsprechender als die früher gewählte. — Das der genannten Sulfosäure entsprechende Kresol ist demgemäß als Parakresol zu bezeichnen.

Seine Eigenschaften sind schon von E. und L. angegeben worden, die ich größtentheils bestätigen kann. Ist es ganz rein, so erstarrt es schon beim Auskühlen nach dem Destilliren, schmilzt bei 36° C. und erstarrt bei 34° Es siedet bei 197°, ist aber schwierig ganz wasserfrei zu erhalten, ein Umstand, der den Siedepunkt um ein Geringes herabdrücken kann. Die Krystalle desselben sind theils federbartförmig, namentlich da, wo der Dampf des Kresols sich condensirte, theils massivere dicke Prismen. Bei gestörter Krystallisation erscheint die Masse körnig.

Das Kresol löst sich nur wenig in wässerigem kohlensauren Ammon, eben so schwierig in Wasser, ziemlich leicht dagegen in Ammoniak. Die wässerige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung, mit Salpetersäure färbt sie sich gelb, dann, bei weiterem Zusatz von Salpetersäure entsteht eine flockig-krystallinische Ausscheidung von Nitroproduct.

Erhitzt man dieses reine Kresol mit überschüssigem Kalihydrat, so bildet sich zunächst die Kaliverbindung, die als Öl auf der übrigen Kalimasse schwimmt; nach längerem Erhitzen verwandelt es sich aber unter Wasserstoffentwicklung in paraoxybenzoësaures Kali, das ebenfalls geschmolzen oben auf schwimmt.

Das Ende der Reaction ist nicht ganz leicht zu erkennen. Wenn man die angesäuerte Schmelze mit Äther auszieht und den Äther verdampft, so bemerkt man einen scharf stechenden Geruch, ähnlich dem des Senföls. Nachdem der Äther entfernt ist, bleibt eine weiße Krystallmasse, die nach einmaligem Umkrystallisiren sich als reine Paraoxybenzoësäure erweist. Schmelzpunkt 210°

Es ist somit bewiesen, daß die Oxydation der Methylseitenkette durch Kali erfolgen kann, ohne daß gleichzeitig eine andere Substitution, wie von $SH\Theta_3$ durch ΘH erfolgen muß.

Das leichter lösliche toluolsulfosaure Salz hält hartnäckig auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren noch geringe Quantitäten der Paraverbindung zurück. E. und L. bemerken ebenfalls, daß es ihnen nicht gelungen sei, daraus ein reines Kresol abzuscheiden.

Das Salz wurde durch fortgesetztes Umkrystallisiren aus Alkohol und Wasser (30mal), so weit gereinigt, daß die äußeren Formen, die Beobachtung unter dem Mikroskope und der Wassergehalt (das Parasalz krystallisirt mit 1 Mol., das leichter lösliche mit $^1/_2$ Mol. $H_2\Theta$) keine Beimengung des ersteren Salzes mehr andeuteten. Gefunden $H_2\Theta$: 4,2 berechnet nach der Formel ($\mathrm{C}_7H_7SH\Theta_3 + {}^1/_2 H_2\Theta$) 4·1% Wasser.

Beim vorsichtigen Schmelzen mit Kali gibt es der Hauptmasse nach Kresol, neben Krystallen, die sich als Gemische von Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure erwiesen. Diese Säuren wurden vom Kresol durch kohlensaures Ammon, wie oben beschrieben, getrennt. Aus der Anwesenheit der Paraoxybenzoësäure konnte man schließen, daß auch das erhaltene Kresol mit Parakresol verunreinigt sei. Es siedete bei 189—190° Bei —38° längere Zeit erhalten, setzte

es Krystallwarzen an, die nach und nach die ganze Masse erfüllten. Mehrmals geschmolzen und wieder erstarren gelassen, wurde es schließlich schon bei —20 fest und bei +1 noch nicht vollständig flüssig.

In wässerigem Ammoniak löst es sich leicht, schwieriger in kohlensaurem Ammon und in Wasser. Mit Eisenchlorid gibt die wässerige Lösung eine blaue, nach einiger Zeit trübe-mißfarbig werdende Farbenreaction. Salpetersäure erzeugt eine gelbliche Färbung, viel weniger intensiv als die der entsprechenden Paraverbindung, nach einiger Zeit und bei mehr Säurezusatz entsteht eine bräunliche Trübung. Mit Kali geschmolzen lieferte es Salicylsäure und etwas Paraoxybenzoësäure. Es war demnach ein Gemisch von Parakresol mit einem neuen der Salicylsäure angehörenden Kresol, das wohl am besten Metakresol genannt wird.

Die Menge der bei der Behandlung mit Kali erhaltenen Paraoxybenzoësäure ist manchmal nicht unbeträchtlich, so daß man im Zweifel sein kann, ob sie ihre Entstehung einer dem Metasalz ursprünglich beigemischten, durch Krystallisation davon nicht zu trennenden Quantität von Parasalz verdankt, oder ob nicht vielleicht eben durch das Umkrystallisiren oder beim anfänglichen Erhitzen mit Kali ein theilweiser Übergang von Meta- in Parasalz stattfindet, ähnlich wie ihn Kekulé für die betreffenden Phenolsulfosäuren nachgewiesen hat.

Es scheint daher nicht möglich auf diese Weise reines Metakresol zu erhalten und man wird zur Darstellung desselben auf einen anderen Weg angewiesen sein.

Da das Kresol aus Thymol von E. und L. als bestimmt verschieden von den beiden vorhin beschriebenen isomeren erkannt wurde, so muß es der Orthoreihe angehören und der Oxybenzoësäure entsprechen. Ich habe dasselbe nach dem Verfahren von E. und L. dargestellt. Dabei beobachtete ich, daß die Ausbeute von Kresol nicht immer gleich ist und daß, bald mehr, bald weniger des höher siedenden Öles, dessen E. und L. Erwähnung thun, erhalten wurde. Das gewonnene Kresol erstarrte noch nicht in einer Mischung von starrer Kohlensäure und Äther, sondern wurde dabei nur zu einer zähen Masse. Es hatte einen Stich ins Gelbliche und siedete zwischen 195° und 200°

Mit Eisenchlorid gibt die wässerige Lösung eine bläuliche Färbung, Salpetersäure in geringer Menge derselben zugesetzt, gibt eine gelbe Trübung; nach Zusatz einer größeren Quantität tritt heftige Reaction ein und die Masse wird dunkel schwarzbraun. In Wasser und kohlensaurem Ammon ist das Orthokresol schwer löslich, auch in Ammoniak scheint es sich schwieriger als die beiden anderen Kresole zu lösen. Übrigens habe ich auch dieses Kresol nie ganz rein erhalten können. Immer zeigten die Analysen einen höheren Є-Gehalt, der auf eine Verunreinigung mit einem kohlenstoffreicheren Körper schließen ließ. Auch der nicht constante Siedepunkt spricht für ein Gemenge. Beim Schmelzen mit Kalihydrat wird es schwierig angegriffen. Nach längerer Einwirkung erhält man aber aus dem ätherischen Auszuge der Schmelze Krystalle, die nach dem Umkrystallisiren und Behandeln mit Thierkohle farblos erscheinen, den Habitus der Oxybenzoësäure-Krystalle besitzen, süß von Geschmack sind, bei 200° schmelzen und ohne Krystallwasser krystallisiren. Sie sind demnach als Oxybenzoësäure anzusprechen und das Kresol aus Thymol muß daher als Orthokresol bezeichnet werden.

Aus den Mutterlaugen erhält man noch eine geringe Menge Oxybenzoësäure, verunreinigt mit einem andern Körper, der eine bräunlich-rothe Eisenreaction zeigt und durch Bleizucker fällbar ist. Der geringen Quantität desselben wegen konnte ich keine nähere Untersuchung damit anstellen. Seine Entstehung verdankt er wohl dem Є-reicheren Körper, der dem Kresol noch beigemengt war.

Das schon erwähnte höher siedende Öl scheint ebenfalls ein Gemische von zwei oder mehr Substanzen zu sein, wofür ebenfalls der nicht constante von 200—230° steigende Siedepunkt spricht. Analysen dieses Öles gaben Zahlen, die sich denen, welche die Formeln $Є_8H_{10}Θ$ und $Є_9H_{12}Θ$ oder ein Gemische beider verlangen, sehr nähern.

Die Entstehung dieser Körper aus dem Thymol kann man sich dadurch erklären, daß, statt wie bei der Erzeugung von Kresol, Propylen, so in einem Falle bloß Methylen, im anderen Äthylen abgespalten wurde. Eben so leicht möglich ist es aber, daß das Ganze nur ein wechselndes Gemenge von Kresol mit unzersetztem Thymol darstellt. Um diese Frage zu entscheiden, müßten sehr bedeutende Quantitäten davon zu Gebote stehen.

Es sei hier bemerkt, daß ich, um die chemische Natur des Thymols aufzuklären, schon vor längerer Zeit Versuche angestellt habe, um charakterische Oxydationsproducte daraus zu erhalten. Kam ihm wirklich die nach den bisher angestellten Versuchen wahrscheinliche Formel

$$C_6H_3 \begin{cases} OH \\ CH_3 \\ C_3H_7 \end{cases}$$

zu, so mußte unter gewissen Umständen daraus eine zweibasische Säure zu erhalten sein, wahrscheinlich ein Hydroxylsubstitutionsglied einer der bekannten Phtalsäuren.

Salpetersäure, auch in sehr verdünntem Zustande (1 Theil Säure auf 10 Theile Wasser), verwandelt das Thymol in ein gelbes Harz, unkrystallinisch, in Wasser fast unlöslich, in Alkohol und Äther leicht löslich und beim Verdunsten dieser Lösungen sich wieder in amorphem Zustande ausscheidend. Der Körper ist ein Nitroproduct, aber in keine für die Analyse taugliche Form zu bringen.

Chromsaures Kali und Schwefelsäure wirken sehr heftig auf Thymol ein, es entsteht ebenfalls ein in der Kälte festes, in der Hitze zäh-weiches Harz, vollkommen amorph. — Auch schmelzendes Kali verwandelt einen großen Theil des Thymols in harzartige Massen, während ziemlich viel uncondensirbare Dämpfe entweichen, aber ein wenn auch kleiner Theil, entzieht sich der Verharzung und die Schmelze gibt an Äther krystallisirte Substanzen ab, die sich als Gemische von wahrscheinlich neuen Säuren erwiesen, deren Trennung mit vielen Schwierigkeiten verbunden ist.

Ich bin mit der Untersuchung derselben beschäftigt und hoffe in Bälde darüber berichten zu können.

Zum Schlusse erwähne ich noch einiger Versuche, die ich anstellte, um vom Kresol durch das Zwischenglied der Sulfosäure zum Orcin oder zu Isomeren desselben zu gelangen.

Obwohl alle drei Kresole in dieser Weise in den Kreis der Untersuchung gezogen wurden, so konnten doch vornehmlich nur die aus Kresolparasulfosäure entstehenden Producte und auch diese nicht ganz vollständig studirt werden, da mir nur Parakresol in einigermaßen genügender Quantität und vollkommener Reinheit zu Gebote stand.

Parakresolsulfosäure wurde durch zwanzigstündiges Erwärmen von Kresol mit englischer Schwefelsäure auf 80—90°, bis beim Verdünnen mit Wasser und Absättigen mit kohlensaurem Kalk kein Geruch nach Kresol mehr bemerklich war, dargestellt. Zum Überflusse wurde die saure Masse noch vor der Zugabe des kohlensauren Kalkes mehrmals mit Äther geschüttelt, um Spuren von unangegriffenem Kresol zu entfernen. Aus dem Kalksalze wurde dann das Kalisalz erzeugt, das inzwischen schon von E. und L. beschrieben worden ist. Mit Kali erhitzt, verschmilzt letzteres nicht unschwer, doch ohne besondere Erscheinung, daher es schwierig ist, den richtigen Moment im Unterbrechen der Reaction zu treffen. Nach dem Absättigen und Behandeln mit Äther hinterläßt derselbe eine krystallinische, noch braun gefärbte Masse, die in Wasser gelöst von etwas Schmiere filtrirt und mit Bleizucker gefällt wird. Der Niederschlag ist gelblich von Farbe. Er so wie das davon abgelaufene Filtrat werden entbleit, und die von Schwefelwasserstoff befreiten Lösungen wieder mit Äther ausgeschüttelt, da das Eindampfen im Wasserbade die Flüssigkeiten dunkler färbte. Die aus dem Niederschlage erhaltenen Krystalle zeigten nach dem Umkrystallisiren die Formen der Protocatechusäure, den Schmelzpunkt 198°, gaben mit Eisenchlorid die schön grüne, durch Soda blau, dann roth werdende Färbung und bei der Analyse der getrockneten Substanz:

	Gefunden	$C_7H_6O_4$
C =	54·3	54·5
H =	4·0	3·9.

Die lufttrockene Substanz verlor bei 100° 10·4 Pct. Wasser; für $C_7H_6O_4 + H_2O$ berechnen sich 10·5 Pct.

Es war also wie bei der Toluolsulfosäure neben dem Hydrooxyliren auch Oxydation der C-haltigen Seitenkette eingetreten.

Der Ätherauszug, der von Bleizucker ursprünglich nicht gefällten Substanz gab nach dem Lösen in Wasser noch einmal mit essigsaurem Blei eine gewisse Menge Niederschlag von protocatechusaurem Blei, von dem er durch Filtration getrennt wurde. Nach dem Entbleien des Filtrats, Eindampfen und Umkrystallisiren der allerdings geringen Menge zeigten sich Krystalle, der Paraoxybenzoësäure ähnlich, die auch im Schmelzpunkt (212°) und in den Reactionen damit übereinstimmten.

Die lufttrockene Substanz verlor bei 200° 11·6 Pct. Wasser und gab getrocknet bei der Verbrennung $C = 60·2$, $H — 4·1$, für $C_7H_6O_3$ berechnet $C—60·8$, $H = 4·3$ für $C_7H_6O_3 + H_2O$, $H_2O = 11·5$ Pct.

Diese Bildung von Paraoxybenzoësäure scheint bemerkenswerth, weil sie ein Beispiel von Rücksubstitution von H statt SHO_3 darstellt, ähnlich wie beim Schmelzen mancher Jod- und Bromproducte mit Kalihydrat eine solche Rücksubstitution von H statt Brom und Jod, wenn auch nicht häufig, beobachtet wurde. Eine Verunreinigung des schön krystallisirten, ganz homogenen kresolsulfosauren Kalis mit Kresolkalium kann, da die Materialien sehr sorgfältig dargestellt waren, nicht angenommen werden.

Die Mutterlauge dieser Paraoxybenzoësäure trocknet zu undeutlich krystallinischen braungefärbten Massen ein. Ihre Menge war sehr gering. Die qualitativen Reactionen namentlich, die blauviolette Färbung durch Eisenchlorid und die schön violette bald verschwindende, durch Chlorkalk, machen es wahrscheinlich, daß darin wirklich Orcin enthalten war. Zu genaueren Untersuchungen reichte die Quantität des Rückstandes nicht aus, wie denn überhaupt die Ausbeute an krystallinischen Producten bei diesem Versuche eine, im Verhältnisse zur angewendeten Menge kresolsulfosauren Kalis, sehr unbedeutende war.

Es gelang nicht, durch verschiedene Dauer der Einwirkung des schmelzenden Kalis, durch Regelung der Temperatur etc. ein besseres Resultat zu erzielen. Protocatechusäure war immer das Hauptproduct der Reaction.

Es ist bemerkenswerth, daß Orcin, wie ich mich durch mehrere Versuche überzeugt habe, beim Schmelzen mit Kali sich unter keinen Umständen in Protocatechusäure oder eine derselben isomere Säure überführen läßt und sich also dem Kresol in diesem Punkte nicht analog verhält, da sonst ebenfalls die Methylseitenkette in Carboxyl verwandelt werden müßte. Es scheint bei längerem Schmelzen nur flüchtige Oxydationsproducte zu liefern.

Metakresolsulfosäure wurde auf gleiche Weise wie die Parasäure dargestellt. Nach dem Sättigen mit kohlensaurem Baryt konnte durch Behandlung mit Barytwasser die beigemengte Parakresolsulfosäure als basisches Salz entfernt werden. Das Barytsalz wurde dann

in das Kalisalz verwandelt und letzteres mit Kali verschmolzen. Die Reaction unterbricht man, wenn in Proben der Schmelze durch Ansäuren schwefelige Säure entwickelt wird. Äther nimmt aus der sauren Masse wenig auf. Das von Äther Ungelöste enthält kaum Spuren organischer Substanz mehr. Die Körper aus der ätherischen Lösung scheinen neu zu sein. Bleizucker gibt einen Niederschlag, der entbleit in kleinen farblosen Krystallen anschießt, deren Lösung von Eisenchlorid bräunlichgrün gefärbt, auf Zusatz von Soda mißfärbig wird. Chlorkalk gibt eine vorübergehend gelbröthliche Färbung, Kali färbt bleibend ziegelroth, Salpetersäure gelb.

Das vom Bleiniederschlag Abgelaufene zeigt nach dem Eintrocknen kaum Spuren von Krystallisation, gibt die Reaction des vorigen Körpers, mit Ausnahme der Färbung durch Eisenchlorid, die blauviolett ist. Die Menge beider Substanzen reichte kaum zu diesen wenigen Proben. Aus 10 Grm. Sulfosäure wurden kaum 50 Milligr. der erwähnten Körper erhalten. Auch hier scheint die Oxydation eine sehr weit gehende zu sein.

Orthokresolsulfosäure, eben so wie die vorigen erzeugt, gibt beim Schmelzen mit Kali nur etwas verunreinigte Protocatechusäure, die an ihrer Krystallgestalt, ihren Reactionen, an dem Schmelzpunkte und dem Krystallwassergehalte erkannt wurde.

Para- und Orthokresol erzeugen also durch weitere Hydroxylirung und Oxydation dieselbe Säure, gerade wie Para- und Orthoxybenzoësäure es thun, und es scheinen mir diese Thatsachen für die kürzlich von V. Meyer [1]) aus anderen Gründen gefolgerte Ansicht zu sprechen, daß nämlich den Orthoverbindungen die Stellung 1·3 zukommt, da sonst die neu eintretenden Gruppen $SH\Theta_3$ resp. ΘH in einem Falle die von Carboxyl entfernteste, im anderen die demselben zunächst liegende Stelle einnehmen müßten.

Innsbruck im März 1870.

---

[1]) Deuts. chem. G. Berlin 1870. S. 116.